

Bibliographic Information

Preparation of nitroaminoimidazolidine derivatives as pesticides. Toki, Tadaaki; Koyanagi, Toru; Okada, Hiroshi; Yoshida, Kiyomitsu; Sasaki, Hiroshi; Morita, Masayuki. (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1992), 11 pp. CODEN: JKXXAF JP 04009371 A2 19920114 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 90-109441 19900425. CAN 117:26561 AN 1992:426561 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

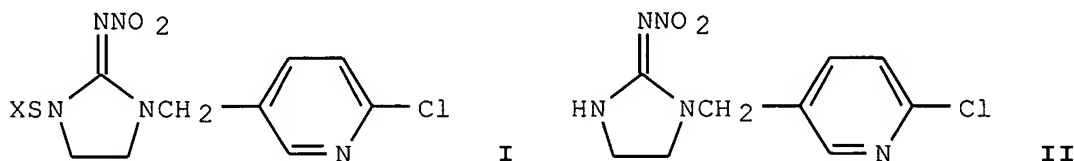
<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 04009371	A2	19920114	JP 1990-109441	19900425

Priority Application

JP 1990-109441	19900425
----------------	----------

Abstract

The title compds. [I; X = R¹SO₂, CO₂R¹ (where R¹ = (substituted) alkyl, aryl), NR²R³ (wherein R², R³ = (substituted) alkyl, aryl), COR⁴ [wherein R⁴ = (substituted) alkyl, aryl], COCO₂R⁴, SO₂NR⁵R⁶ [wherein R⁵, R⁶ = (substituted) alkyl, aryl, R⁵R⁶ = (substituted) alkylene], CONR⁵R⁶, etc.] are prepd. NaH (60%) was added to a soln. of 0.5 g II in DMF with stirring at room temp., followed by 0.33 g ClSNMeCO₂Me with stirring at room temp. to give 0.24 g I (X = NMeCO₂Me), which killed 100% *Laodelphax striatellus* larvae at 800 ppm. Also prepd. and tested were 30 addnl. I.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A) 平4-9371

⑤ Int.Cl.⁵C 07 D 233/52
A 01 N 43/50

識別記号

Q

庁内整理番号

7180-4C
8930-4H

④ 公開 平成4年(1992)1月14日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑥ 発明の名称 ニトロイミノ系化合物、それらの製造方法及びそれらを含む有害生物防除剤

⑦ 特 願 平2-109441

⑧ 出 願 平2(1990)4月25日

⑨ 発 明 者 土 岐 忠 昭 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

⑩ 発 明 者 小 柳 徹 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

⑪ 発 明 者 岡 田 宏 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

⑫ 出 願 人 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番22号
最終頁に続く

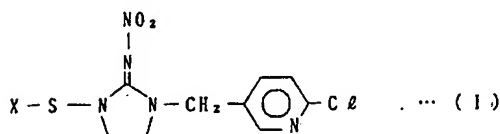
明 細 書

1. 発明の名称

ニトロイミノ系化合物、それらの製造方法及びそれらを含む有害生物防除剤

2. 特許請求の範囲

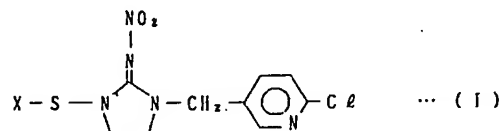
1. 一般式(1)



(式中、Xは $-\text{SO}_2\text{R}^1$ 基(R^1 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基である)、 $-\text{CO}_2\text{R}^1$ 基(R^1 は前述の通りである)又は $-\text{NR}^2\text{R}^3$ 基(R^2 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基であり、 R^3 は置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基、 $-\text{SO}_2\text{R}^4$ 基(R^4 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基である)、 $-\text{CO}_2\text{R}^4$ 基(R^4 は前述の通りである)、

$-\text{COR}^4$ 基(R^4 は前述の通りである)、 $-\text{COCO}_2\text{R}^4$ 基(R^4 は前述の通りである)、 $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ 基(R^5 及び R^6 は各々独立して置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基であり、 R^5 及び R^6 は一緒になって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい)又は $-\text{CONR}^5\text{R}^6$ 基(R^5 及び R^6 は前述の通りである)であり、 R^2 及び R^3 は一緒になって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい)である)で表わされるニトロイミノ系化合物又はそれらの塩。

2. 一般式(1)



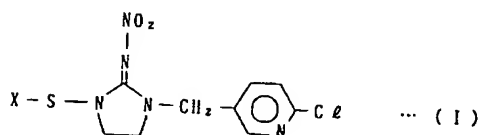
(式中、Xは $-\text{SO}_2\text{R}^1$ 基(R^1 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基である)、 $-\text{CO}_2\text{R}^1$ 基(R^1 は前述の通りである)又は $-\text{NR}^2\text{R}^3$ 基(R^2 は置換されてもよいアルキ

ル基又は置換されてもよいアリール基であり、 R^2 は置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基、 $-SO_2R^4$ 基 (R^4 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基である)、 $-CO_2R^4$ 基 (R^4 は前述の通りである)、 $-COR^4$ 基 (R^4 は前述の通りである)、 $-COCO_2R^4$ 基 (R^4 は前述の通りである)、 $-SO_2NR^5R^6$ 基 (R^5 及び R^6 は各々独立して置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基であり、 R^5 及び R^6 は一緒になって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい) 又は $-CONR^5R^6$ 基 (R^5 及び R^6 は前述の通りである) であり、 R^2 及び R^3 は一緒になって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい) である) で表わされるニトロイミノ系化合物又はそれら塩を有効成分として含有することを特徴とする有害生物防除剤。

3. 一般式 (II)

及び R^6 は各々独立して置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基であり、 R^5 及び R^6 は一緒になって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい) 又は $-CONR^5R^6$ 基 (R^5 及び R^6 は前述の通りである) であり、 R^2 及び R^3 は一緒になって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい) である) で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする

一般式 (I)

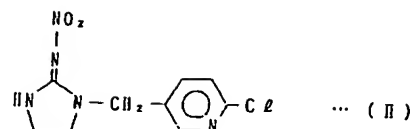


(式中、Xは前述の通りである) で表わされるニトロイミノ系化合物又はそれらの塩の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なニトロイミノ系化合物、それらの製造方法及びそれらを含有する有害生物防除剤



で表わされる化合物と

一般式 (III)



(式中、Halはハロゲン原子であり、Xは $-SO_2R^1$ 基 (R^1 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基である)、 $-CO_2R^1$ 基 (R^1 は前述の通りである) 又は $-NR^2R^3$ 基 (R^2 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基であり、 R^3 は置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基、 $-SO_2R^4$ 基 (R^4 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基である)、 $-CO_2R^4$ 基 (R^4 は前述の通りである)、 $-COR^4$ 基 (R^4 は前述の通りである)、 $-COCO_2R^4$ 基 (R^4 は前述の通りである)、 $-SO_2NR^5R^6$ 基 (R^5

に関する。

(先行技術及び発明に至った経緯)

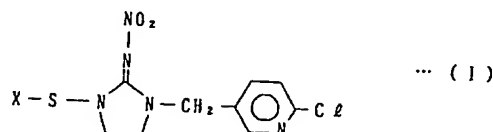
特開昭62-81382号、特開昭63-156786号などには、ニトロイミノ系化合物が殺虫剤などの有効成分として有用である旨開示されている。しかしながらそこには一般式 (I) で表わされる本発明化合物のようにそのイミノ環に $-S-X$ 基を置換基に持つ化合物については開示されていない。

本発明は特定のニトロイミノ系化合物が高い有害生物防除効果を示すとの知見に基づく。

(発明の開示)

本発明は、次記一般式 (I) で表わされるニトロイミノ系化合物又はそれらの塩、それらの製造方法及びそれらを含有する有害生物防除剤に関する。

一般式 (I)



(式中、X は $-SO_2R^1$ 基 (R^1 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基である)、 $-CO_2R^1$ 基 (R^1 は前述の通りである) 又は $-NR^2R^3$ 基 (R^2 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基であり、 R^3 は置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基、 $-SO_2R^4$ 基 (R^4 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基である)、 $-CO_2R^4$ 基 (R^4 は前述の通りである)、 $-COR^4$ 基 (R^4 は前述の通りである)、 $-COCOR^4$ 基 (R^4 は前述の通りである)、 $-SO_2NR^5R^6$ 基 (R^5 及び R^6 は各々独立して置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基であり、 R^5 及び R^6 は一緒になって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい) 又は $-CONR^5R^6$ 基 (R^5 及び R^6 は前述の通りである) であり、 R^5 及び R^6 は一緒になって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい) である]

前記一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 に含まれる置換されてもよいアルキ

ル基及び置換されてもよいアルキレン基の置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン化アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、ハロゲン化アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、ハロゲン化アルキルスルホニル基、アリール基などが挙げられ、また、それらの置換されてもよいアリール基の置換基としては前記置換されてもよいアルキル基及び置換されてもよいアルキレン基の置換基として挙げたものに加え、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。そしていずれの置換基についても、置換基の数が 2 個以上の場合、それらは同一であっても異なってもよく、さらに前記ハロゲン化アルキル基及びハロゲン化アルコキシ基においてはそれらが 2 個以上のハロゲン原子でハロゲン化されている場合そのハロゲン原子は同一であっても異なってもよい。

前記一般式 (I) に含まれるアルキル基としては、炭素数 1~8 のもの、例えば、メチル基、エ

チル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられ、また、それらは直鎖又は枝分れ脂肪鎖の構造異性のもを含む。アルキレン基としては炭素数 1~6 のもの例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などが挙げられる。

前記一般式 (I) に含まれるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

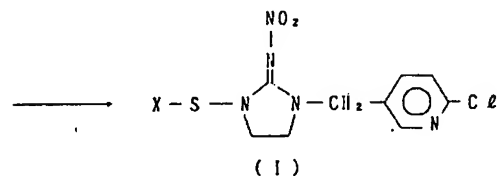
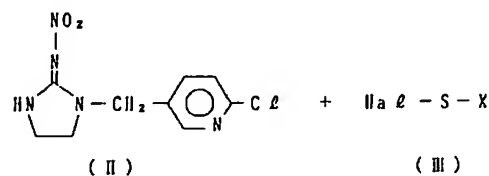
前記一般式 (I) に含まれるハロゲン原子としては、例えば弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子が挙げられる。

前記一般式 (I) で表わされる化合物の塩としては、それらと酸性物質との付加塩が挙げられ、例えば、塩酸塩、臭化水素酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩のような無機酸塩などが挙げられる。

前記一般式 (I) で表わされる化合物には、E 体、Z 体の異性体が存在するが、本発明には E 体、Z 体及びそれらの混合物も包含される。

前記一般式 (I) で表わされる化合物は、例え

ば、次の方法によって製造される。



(式中、Na₂S はハロゲン原子であり、X は前述の通りである)

前記反応は塩基の存在下で行なわれるのが望ましく、塩基としては、n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウムなどの有機リチウム化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどの無機塩基、トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基などが挙げられる。更には、これらの反応

は、溶媒の存在下で行なわれるのが望ましく、溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素類；ヘキサン、シクロヘキサンなどの環状又は非環状脂肪族炭化水素類；ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリルなどのニトリル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミドなどの非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。

前記反応の反応温度は通常 -80°C ～溶媒の運流温度、望ましくは 0°C ～ 30°C であり、反応時間は $0.1\sim 4.8$ 時間である。

次に本発明化合物の具体的合成例を記載する。

合成例1

メチル N-〔〔3-(2-クロロ-5-ビリジル)メチル-2-(ニトロイミノ)-1-イミダゾリジニル〕チオ〕-N-メチルカルバマート (化合物No 1) の合成

-ビリジル)メチル-2-(ニトロイミノ)-1-イミダゾリジニル〕チオ〕-N-プロピルカルバマート (化合物No 2) の合成

1-(2-クロロ-5-ビリジル)メチル-2-(ニトロイミノ)イミダゾリジン 1.55 g を、N,N-ジメチルホルムアミド 15 ml 中に溶解させ室温で 60% 水素化ナトリウム 0.27 g を添加した。室温で 30 分間攪拌した後、イソプロピル N-クロロスルフェニル-N-プロピルカルバマート 1.93 g を加えて室温で 1 時間攪拌した。反応混合物を水中に投入し、塩化メチレンで抽出した後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、塩化メチレンを留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒：酢酸エチル) により精製して、油状物の目的物 (化合物No 2) 0.26 g を得た。

目的物のNMR値

$^1\text{H-NMR}$ (CDC ℓ_2) δ : $0.88(\text{t}, \text{J}=7\text{Hz}, 3\text{H})$, $1.29(\text{d}, \text{J}=6\text{Hz}, 6\text{H})$, $1.58-1.66(\text{m}, 2\text{H})$, $3.51(\text{t}, \text{J}=9\text{Hz}, 2\text{H})$, $3.63(\text{t}, \text{J}=7\text{Hz}, 2\text{H})$, $4.05(\text{t}, \text{J}=9\text{Hz}, 2\text{H})$, $4.51(\text{s},$

1-(2-クロロ-5-ビリジル)メチル-2-(ニトロイミノ)イミダゾリジン 0.5 g を、N,N-ジメチルホルムアミド 5 ml 中に溶解させ、室温で 60% 水素化ナトリウム 86 mg を添加した。室温で 30 分間攪拌した後、メチル N-クロロスルフェニル-N-メチルカルバマート 0.33 g を加えて室温で 1 時間攪拌した。反応混合物を水中に投入し、塩化メチレンで抽出した後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、塩化メチレンを留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒：酢酸エチル) により精製して、非晶形白色固体の目的物 (化合物No 1) 0.24 g を得た。

目的物のNMR値

$^1\text{H-NMR}$ (CDC ℓ_2) δ : $3.39(\text{s}, 3\text{H})$, $3.57(\text{t}, \text{J}=9\text{Hz}, 2\text{H})$, $3.81(\text{s}, 3\text{H})$, $4.07(\text{t}, \text{J}=9\text{Hz}, 2\text{H})$, $4.54(\text{s}, 2\text{H})$, $7.38(\text{d}, \text{J}=8\text{Hz}, 1\text{H})$, $7.70(\text{dd}, \text{J}=8\text{Hz}$ 及び $2\text{Hz}, 1\text{H})$, $8.33(\text{d}, \text{J}=2\text{Hz}, 1\text{H})$

合成例2

イソプロピル N-〔〔3-(2-クロロ-5-

$2\text{H})$, $4.91-5.00(\text{m}, 1\text{H})$, $7.37(\text{d}, \text{J}=8\text{Hz}, 1\text{H})$, $7.70(\text{dd}, \text{J}=8\text{Hz}$ 及び $2\text{Hz}, 1\text{H})$, $8.31(\text{d}, \text{J}=2\text{Hz}, 1\text{H})$

合成例3

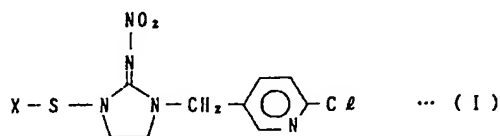
イソプロピル N-〔〔3-(2-クロロ-5-ビリジル)メチル-2-(ニトロイミノ)-1-イミダゾリジニル〕チオ〕-N-メチルカルバマート (化合物No 4) の合成

1-(2-クロロ-5-ビリジル)メチル-2-(ニトロイミノ)イミダゾリジン 1.0 g を、N,N-ジメチルホルムアミド 10 ml 中に溶解させ、室温で 60% 水素化ナトリウム 172 mg を添加した。室温で 30 分間攪拌した後、イソプロピル N-クロロスルフェニル-N-メチルカルバマート 1.93 g を加えて室温で 1 時間攪拌した。反応混合物を水中に投入し、塩化メチレンで抽出した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、塩化メチレンを留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒：酢酸エチル：n-ヘキサン=9:1) により精製して油状物の目的物 (化合物No 4) 0.41 g を得た。

目的物のNMR 値

$^1\text{H-NMR}$ (CDC ℓ_3) δ : 1.32(d, $J=8\text{Hz}$, 6H), 3.37(s, 3H), 3.54(t, $J=9\text{Hz}$, 2H), 4.05(t, $J=9\text{Hz}$, 2H), 4.53(s, 2H), 4.90-5.00(m, 1H), 7.36(d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 7.70(dd, $J=8\text{Hz}$ 及び 2Hz , 1H), 8.32(d, $J=2\text{Hz}$, 1H)

次に前記一般式 (I) で表わされる化合物の代表例を第1表に記載する。



化合物No	X	物 性
1	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{cases}$	非晶形 白色固体
2	$-\text{N} \begin{cases} \text{C}_3\text{H}_7(n) \\ \text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	油状物
3	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	

化合物No	X	物 性
4	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	油状物
5	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9(n) \end{cases}$	
6	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9(t) \end{cases}$	
7	$-\text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{cases}$	
8	$-\text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	
9	$-\text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	
10	$-\text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9(n) \end{cases}$	
11	$-\text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9(t) \end{cases}$	
12	$-\text{N} \begin{cases} \text{C}_3\text{H}_7(n) \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{cases}$	

化合物No	X	物 性
13	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{cases}$	
14	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	
15	$-\text{N} \begin{cases} \text{C}_4\text{H}_9(t) \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{cases}$	
16	$-\text{N} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{cases}$	
17	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	
18	$-\text{N} \begin{cases} \text{C}_4\text{H}_9(n) \\ \text{C}_4\text{H}_9(t) \end{cases}$	
19	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	
20	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	

化合物No	X	物 性
21	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	
22	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	
23	$-\text{CO}_2\text{CH}_3$	
24	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{CH}_3 \end{cases}$	
25	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{cases}$	
26	$\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7(n)$	
27	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}(n) \end{cases}$	
28	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{COCO}_2\text{CH}_3 \end{cases}$	
29	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases} \end{cases}$	

化合物No	X	物 性
30	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CON} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array} $	
31	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} $	

本発明化合物は有害生物防除剤の有効成分として優れた活性を示す。

例えば、ナミハダニ、ニセナミハダニ、ミカンハダニ、ネダニなどのような植物寄生性ダニ類、コナガ、ヨトウムシ、ハスモンヨトウ、コドリシガ、ボールワーム、タバコバッドワーム、マイマイガ、コロラドハムシ、ウリハムシ、ボールウィービル、アブラムシ類、ウンカ類、ヨコバイ類、カイガラムシ類、カメムシ類、コナジラミ類、アザミウマ類、バッタ類、ハナバエ類、コガネムシ類、タマナヤガ、カブラヤガ、アリ類などのような農業害虫類、イエダニ、ゴキブリ類、イエバエ、アカイエカのような衛生害虫類、バクガ、アズキゾウムシ、コクヌストモドキ、ゴミムシダマシ類などのような貯穀害虫類、イガ、ヒメカツオブシムシ、シロアリ類などのような衣類、家屋害虫類、その他家畜などに寄生するノミ類、シラミ類、ハエ類などに対しても有効であり、更にはネコブセンチュウ類、シストセンチュウ類、ネグサレセンチュウ類、イネシンガレセンチュウ、イチゴメセ

ンチュウ、マツノザイセンチュウなどのような植物寄生性線虫類に対しても有効である。また、土壌害虫類に対しても有効である。ここに言う土壌害虫としては、ナメクジ、マイマイのような腹足類、ダンゴムシ、ワラジムシなどのような等脚類などがあげられる。更にジコホル（商品名：武田薬品工業製）及び有機リン剤抵抗性の植物寄生性ダニ類、有機リン剤抵抗性のアブラムシ類、イエバエなどの害虫に対しても有効である。さらに本発明化合物は、優れた浸透移行性を有していることから、本発明化合物を土壌に処理することによって土壌有害昆虫類、ダニ類、線虫類、腹足類、等脚類の防除と同時に茎葉部の害虫類をも防除することができる。

本発明化合物を有害生物防除剤の有効成分として使用するに際しては、従来の農薬の製剤の場合と同様に農薬補助剤と共に乳剤、粉剤、粒剤、水和剤、液剤、エアゾール剤、ペースト剤などの種々の形態に製剤することができる。これらの配合割合は通常有効成分0.5～90重量部で農薬補助

剤10～99.5重量部である。これらの製剤の実際の使用に際しては、そのまま使用するか、または水等の希釈剤で所定濃度に希釈して使用することができる。

ここにいう農薬補助剤としては、担体、乳化剤、懸濁剤、分散剤、展着剤、浸透剤、湿润剤、増粘剤、安定剤などが挙げられ、必要により適宜添加すればよい。担体としては、固体担体と液体担体に分けられ、固体担体としては、澱粉、活性炭、大豆粉、小麦粉、木粉、魚粉、粉乳などの動植物性粉末、タルク、カオリン、ベントナイト、炭酸カルシウム、ゼオライト、珪藻土、ホワイカーボン、クレイ、アルミナ、硫黄粉末などの鉱物性粉末などが挙げられ、液体担体としては、水、メチルアルコール、エチレングリコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ケロシン、灯油などの脂肪族炭化水素類、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、シクロヘキサン、ソルベントナ

フサなどの芳香族炭化水素類、クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、ジメチルホルムアミドなどの酸アミド類、酢酸エチルエステル、脂肪酸のグリセリンエステルなどのエステル類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどの含硫化合物類などが挙げられる。

また、必要に応じて他の農薬、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、抗ウイルス剤、誘引剤、除草剤、植物生長調整剤などと混用、併用することができ、この場合に一層優れた効果を示すこともある。

例えば、殺虫剤、殺ダニ剤、或いは殺線虫剤としては、 $O-(4-ブromo-2-クロロフェニル)O-エチルS-プロピルホスホロチオエート$ 、 $2,2-ジクロロビニル$ 、 $ジメチルホスフェート$ 、 $エチル3-メチル-4-(メチルチオ)フェニルイソプロピルホスホロアミデート$ 、 $0,0-ジメチルO-4-ニトロ-m-トリルホスホロチオエート$ 、 $O-エチルO-4-ニトロフェニルフェニル$

$ホスホノチオエート$ 、 $0,0-ジエチルO-2-イソプロピル-6-メチルピリミジン-4-イルホスホロチオエート$ 、 $0,0-ジメチルO-(3,5,6-トリクロロ-2-ピリジル)ホスホロチオエート$ 、 $0,S-ジメチルアセチルホスホロアミドチオエート$ 、 $O-(2,4-ジクロロフェニル)O-エチルS-プロピルホスホロジチオエート$ のような有機リン酸エステル系化合物； $1-ナフチルメチルカーバメート$ 、 $2-イソプロポキシフェニルメチルカーバメート$ 、 $2-メチル-2-(メチルチオ)プロピオンアルデヒドO-メチルカルバモイルオキシム$ 、 $2,3-ジヒドロ-2,2-ジメチルベンゾフラン-7-イルメチルカーバメート$ 、 $ジメチルN,N'-[チオビス[(メチルイミノ)カルボニルオキシ]]ビスエタニミドチオエート$ 、 $S-メチルN-(メチルカルバモイルオキシ)チオアセトイミデート$ 、 $N,N-ジメチル-2-メチルカルバモイルオキシイミノ-2-(メチルチオ)アセトアミド$ 、 $2-(エチルチオメチル)フェニルメチルカーバメート$ 、 $2-ジメチルアミノ-$

$5,6-ジメチルピリミジン-4-イルジメチルカーバメート$ 、 $S,S'-2-ジメチルアミノトリメチレンビス(チオカーバメント)$ のようなカーバメート系化合物； $2,2,2-トリクロロ-1,1-ビス(4-クロロフェニル)エタノール$ 、 $4-クロロフェニル-2,4,5-トリクロロフェニルスルホン$ のような有機塩素系化合物；トリシクロヘキシルチンヒドロキシドのような有機金属系化合物； $(RS)-\alpha-シアノ-3-フェノキシベンジル(RS)-2-(4-クロロフェニル)-3-メチルブチレート$ 、 $3-フェノキシベンジル(1RS)-シス、トランス-3-(2,2-ジクロロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート$ 、 $(RS)-\alpha-シアノ-3-フェノキシベンジル(1RS)-シス、トランス-3-(2,2-ジクロロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート$ 、 $(S)-\alpha-シアノ-3-フェノキシベンジル(1R)-シス-3-(2,2-ジブromobinyl)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート$ 、 $(RS)-\alpha-シアノ-3-フェノキシベンジル(1RS)$

$-シス、トランス-3-(2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート$ 、 $4-メチル-2,3,5,6-テトラフルオロベンジル-3-(2-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン-1-イル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート$ のようなピレスロイド系化合物； $1-(4-クロロフェニル)-3-(2,6-ジフルオロベンゾイル)ウレア$ 、 $1-[3,5-ジクロロ-4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジルオキシ)フェニル]-3-(2,6-ジフルオロベンゾイル)ウレア$ 、 $1-(3,5-ジクロロ-2,4-ジフルオロフェニル)-3-(2,6-ジフルオロベンゾイル)ウレア$ のようなベンゾイルウレア系化合物； $2-tert-ブチルイミノ-3-イソプロピル-5-フェニル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2H-1,3,5-チアジアジン-4-オン$ 、 $トランス-(4-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-4-メチル-2-オキソチアゾリジノン-3-カルボキサミド$ 、 $N-メチルビス(2,4-キ$

シリルイミノメチル) アミンのような化合物; イソプロピル(2E, 4E)-11-メトキシ-3,7,11-トリメチル-2,4-ドデカジエノエートのような幼若ホルモン様化合物; また、その他の化合物として、ジニトロ系化合物、有機硫黄化合物、尿素系化合物、トリアジン系化合物などが挙げられる。更に、BT剤、昆虫病原ウイルス剤などのような微生物農薬などと、混用、併用することもできる。

例えば、殺菌剤としては、S-ベンジル-0,0-ジイソプロピル、ホスホロチオエート、O-エチル、S,S-ジフェニルホスホロジチオエート、アルミニウムエチルハイドロゲンホスホネートの有有機リン系化合物; 4,5,6,7-テトラクロロフタリド、テトラクロロイソフタロニトリルの有有機塩素系化合物; マンガン-エチレンビス(ジチオカーバメート)の重合体、ジンクエチレンビス(ジチオカーバメート)の重合体、ジンクとマンネブの錯化合物、ジジンクビス(ジメチルジチオカーバメイト)エチレンビス(ジチオ

カーバメイト)、ジンクプロピレンビス(ジチオカーバメート)の重合体のようなジチオカーバメート系化合物; 3a,4,7,7a-テトラヒドロ-N-(トリクロロメチルスルフェニル)フタルイミド、3a,4,7,7a-テトラヒドロ-N-(1,1,2,2-テトラクロロエチルスルフェニル)フタルイミド、N-(トリクロロメチルスルフェニル)フタルイミドのようなN-ハロゲノチオアルキル系化合物; 3-(3,5-ジクロロフェニル)-N-イソプロピル-2,4-ジオキソイミダゾリジン-1-カルボキサミド、(RS)-3-(3,5-ジクロロフェニル)-5-メチル-5-ビニル-1,3-オキサゾリジン-2,4-ジオン、N-(3,5-ジクロロフェニル)-1,2-ジメチルシクロプロパン-1,2-ジカルボキシミドのようなジカルボキシミド系化合物; メチル1-(ブチルカルバモイル)ベンズイミダゾール-2-イルカーバメート、ジメチル4,4'-(o-フェニレン)ビス(3-チオアロファネート)のようなベンズイミダゾール系化合物; 1-(4-クロロフェノキシ)-3,3-ジ

メチル-1-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)ブタノン、1-(ビフェニル-4-イルオキシ)-3,3-ジメチル-1-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)ブタン-2-オール、1-[N-(4-クロロ-2-トリフルオロメチルスルフェニル)-2-プロポキシアセトイミド]イミダゾール、1-[2-(2,4-ジクロロフェニル)-4-エチル-1,3-ジオキサラン-2-イルメチル]-1H-1,2,4-トリアゾール、1-[2-(2,4-ジクロロフェニル)-4-プロピル-1,3-ジオキサラン-2-イルメチル]-1H-1,2,4-トリアゾール、1-[2-(2,4-ジクロロフェニル)ベンチル]-1H-1,2,4-トリアゾールの有有機アゾール系化合物; 2,4'-ジクロロ- α -(ピリミジン-5-イル)ベンズヒドリルアルコール、(±)-2,4'-ジフルオロ- α -(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)ベンズヒドリルアルコールのようなカルビノール系化合物; 3'-イソプロポキシ-o-トリアニリド、 α , α , α -トリフルオ

ロ-3'-イソプロポキシ-o-トリアニリドのようなベンズアニリド系化合物; メチルN-(2-メトキシアセチル)-N-(2,6-キシリル)-D,L-アラニネートのようなフェニルアミド系化合物; 3-クロロ-N-(3-クロロ-2,6-ジニトロ-4- α , α , α -トリフルオロトリル)-5-トリフルオロメチル-2-ビリジナミンのようなビリジナミン系; またその他の化合物として、ピペラジン系化合物、モルフォリン系化合物、アントラキノン系化合物、キノキサリン系化合物、クロトン酸系化合物、スルフェン酸系化合物、尿素系化合物、抗生物質などが挙げられる。

本発明の有害生物防除剤の施用は、一般に1~20,000ppm、望ましくは20~2,000ppmの有効成分濃度で行なう。これらの有効成分濃度は、製剤の形態及び施用する方法、目的、時期、場所及び害虫の発生状況等によって適当に変更できる。例えば、水生有害虫の場合、上記濃度範囲の薬液を発生場所に散布しても防除できることから、水中での有効成分濃度範囲は上記以下である。単位面積

あたりの施用量は 10 a 当り、有効成分化合物として約 0.1 ~ 5,000 g、好ましくは 10 ~ 1,000 g が使用される。しかし、特別の場合には、これらの範囲を逸脱することも可能である。

本発明の化合物を含有する種々の製剤、またはその希釈物の施用は、通常一般に行なわれている施用方法すなわち、散布（例えば散布、噴霧、ミスティング、アトマイジング、散粒、水面施用等）、土壌施用（混入、灌注等）、表面施用（塗布、粉衣、被覆等）、浸漬毒餌等により行うことができる。また、家畜に対して前記有効成分を飼料に混合して与え、その排泄物での有害虫、特に有害昆虫の発生生育を防除することも可能である。またいわゆる超高濃度少量散布法（ultra lowvolume）により施用することもできる。この方法においては、活性成分を 100 % 含有することが可能である。

試験例 1 ヒメトビウンカ殺虫試験

有効成分濃度 800 ppm に調整した薬液にイネ幼苗を約 10 秒間浸漬し、風乾した後湿った脱脂

虫の寄生したナス葉を前記の濃度に調整した薬液に約 10 秒間浸漬処理し、風乾後 26℃ の照明付恒温器内に放置した。放虫後 5 日目に生死を判定し、下記の計算式により死虫率を求めた。なお、離脱虫は死亡したものとみなした。

$$\text{死虫率 (\%)} = \frac{\text{死虫数}}{\text{処理虫数}} \times 100$$

化合物 No 1、2 及び 4 が 100 % の死虫率を示した。

試験例 4 モモアカアブラムシ浸透移行性試験

有効成分化合物のそれぞれの製剤品を水に分散させ、濃度を 800 ppm に調整した。ナスの本葉 1 枚だけを残したものをカップ（直径 8 cm、高さ 7 cm）に移植し、これにモモアカアブラムシ無翅胎生雌成虫を 2 ~ 3 頭接種し、産仔させた。接種 2 日後成虫を除去し、幼虫数をかぞえた。この幼虫の寄生したナスに、前記の濃度に調整した薬液 10 ml を土壌灌注処理し、26℃ の照明付恒温器内に放置した。処理 5 日後に生死を判定し、前記試験例 3 の場合と同様にして死虫率を求めた。

綿で根部を包んで試験管に入れた。次いで、この中へヒメトビウンカの幼虫 10 頭を放ち、管口にガーゼでふたをして 26℃ の照明付恒温器内に放置した。放虫後 5 日目に生死を判定し、下記の計算式により死虫率を求めた。

$$\text{死虫率 (\%)} = \frac{\text{死虫数}}{\text{放虫率}} \times 100$$

化合物 No 1 及び 2 が 100 % の死虫率を示した。

試験例 2 ツマグロヨコバイ殺虫試験

ヒメトビウンカの幼虫をツマグロヨコバイの幼虫に代えること以外は、前記試験例 1 の場合と同様にして試験を行ない、死虫率を求めた。

化合物 No 1 及び 2 が 100 % の死虫率を示した。

試験例 3 モモアカアブラムシ殺虫試験

有効成分化合物のそれぞれの製剤品を水に分散させ、濃度を 800 ppm に調整した。ナスの本葉 1 枚だけを残したものをカップ（直径 8 cm、高さ 7 cm）に移植し、これにモモアカアブラムシ無翅胎生雌成虫を 2 ~ 3 頭接種し、産仔させた。接種 2 日後成虫を除去し、幼虫数をかぞえた。この幼

なお、離脱虫は死亡したものとみなした。

化合物 No 1 及び 2 が 100 % の死虫率を示した。

試験例 5 ハスモンヨトウ殺虫試験

有効成分化合物のそれぞれの製剤品を水に分散させ 800 ppm の濃度に調整した薬液に、キャベツの葉片を約 10 秒間浸漬し、風乾した。直径 9 cm のペトリ皿に湿った濾紙を敷き、その上に風乾した葉片を置いた。そこへ 2 ~ 3 令のハスモンヨトウ幼虫 10 頭を放ち、ふたをして 26℃ の照明付恒温器内に放置した。放虫後 5 日目に生死を判定し、前記試験例 1 の場合と同様にして死虫率を求めた。

化合物 No 1、2 及び 4 が 100 % の死虫率を示した。

次に本発明の製剤例を記載するが、本発明における化合物、配合割合、剤型などは記載例のみに限定されるものではない。

製剤例 1

(イ) 化合物 No 1	20 重量部
(ロ) カオリン	72 重量部

(ハ) リグニンスルホン酸ソーダ 8 重量部
以上のものを均一に混合して水和剤とする。

製剤例 2

(イ) 化合物№ 2 5 重量部
(ロ) タルク 9.5 重量部

以上のものを均一に混合して粉剤とする。

製剤例 3

(イ) 化合物№ 2 2.0 重量部
(ロ) N,N'-ジメチルホルムアミド 2.0 重量部

(ハ) ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 1.0 重量部
(ニ) キシレン 5.0 重量部

以上のものを均一に混合、溶解して乳剤とする。

製剤例 4

(イ) カオリン 6.8 重量部
(ロ) リグニンスルホン酸ソーダ 2 重量部
(ハ) ポリオキシエチレンアルキルアリールサルフェート 5 重量部
(ニ) 微粉シリカ 2.5 重量部

以上のものを均一に混合、粉碎した原液に更に

(ホ) ポリカルボン酸ナトリウム 5 重量部

(ヘ) 無水硫酸ナトリウム 42.8 重量部

を加え均一に混合、乾燥してドライフロアブル剤とする。

製剤例 7

(イ) 化合物№ 4 5 重量部
(ロ) ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル 1 重量部

(ハ) ポリオキシエチレンの磷酸エステル 0.5 重量部

(ニ) 粒状炭酸カルシウム 93.5 重量部

(イ) ~ (ハ) を予め均一に混合し、適量のアセトンで希釈した後、(ニ) に吹付け、アセトン除去して粒剤とした。

製剤例 8

(イ) 化合物№ 2 2.5 重量部
(ロ) N-メチル-2-ピロリドン 2.5 重量部

(ハ) 大豆油 95.0 重量部

以上の各成分の混合物と、化合物№ 1 とを 4 : 1 の重量割合で混合し、水和剤とする。

製剤例 5

(イ) 化合物№ 1 4.0 重量部

(ロ) オキシレーテッドポリアルキルフェニルフォスフェートトリエタノールアミン 2 重量部

(ハ) シリコーン 0.2 重量部

(ニ) ザンサンガム 0.1 重量部

(ホ) エチレングリコール 5 重量部

(ヘ) 水 52.7 重量部

以上のものを均一に混合、粉碎してフロアブル剤とする。

製剤例 6

(イ) 化合物№ 1 5.0 重量部

(ロ) オキシレーテッドポリアルキルフェニルフォスフェートトリエタノールアミン 2 重量部

(ハ) シリコーン 0.2 重量部

(ニ) 水 47.8 重量部

以上のものを均一に混合、溶解して微量散布剤 (ultra low volume formulation) とする。

製剤例 9

(イ) 化合物№ 4 5 重量部

(ロ) N,N'-ジメチルホルムアミド 1.5 重量部

(ハ) ポリオキシエチレンアルキルアリール (aryl) エーテル 1.0 重量部

(ニ) キシレン 7.0 重量部

以上のものを均一に混合し乳剤とする。

特許出願人 石原産業株式会社

第 1 頁の続き

⑦発 明 者	吉 田	潔 充	滋賀県草津市西渋川 2 丁目 3 番 1 号 石原産業株式会社中央研究所内
⑦発 明 者	佐 々 木	広 志	滋賀県草津市西渋川 2 丁目 3 番 1 号 石原産業株式会社中央研究所内
⑦発 明 者	森 田	雅 之	滋賀県草津市西渋川 2 丁目 3 番 1 号 石原産業株式会社中央研究所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)